

Рис. 1. Електронна конфігурація

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ ДЕФОРМОВАНИХ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ CuAl_2 ТА CuAl_2Mg ІЗ КОРОЗИВНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Похмурський В.І., Корній С.А., Копилець В.І.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, kornii@ipm.lviv.ua

Механічні властивості матеріалів при дії на них різноманітних середовищ визначаються природою міжатомних та міжмолекулярних взаємодій. Тому для дослідження початкової стадії корозії та корозійно-механічного руйнування матеріалів використовують теоретичні підходи квантової хімії та її розрахункові методи [1, 2].

Моделювали вплив деформації на взаємодію із корозивним середовищем інтерметалідних сполук CuAl_2 та CuAl_2Mg , які містяться в сплаві дюралюмінію, що містить 4,5% Cu, 0,65% Mn та 0,65% Mg. Експериментальні дослідження [3] корозії інтерметалідних фаз показують, що включення інтерметалідів не є стійкими електродами мікрогальванічних елементів, а представляють собою складні електрохімічні системи, що мають власні катодні та анодні ділянки. Так, наприклад, інтерметалідні сполуки CuAl_2 , CuMg_2 , CuAl_2Mg та інші, які знаходяться в сплаві в контакт з магнієм та алюмінієм, і здавалося б, є катодними електродами, насправді такими рахуватися не можуть, оскільки самі руйнуються в процесі корозії сплаву. Крім цього, деформація інтерметалідів може теж суттєво впливати на їх корозійне розчинення. Така поведінка інтерметалідних сполук вимагає більш детального дослідження їх корозійної стійкості за наявності деформації, в тому числі із використанням сучасних модельних підходів.

Проводили розрахунки параметрів адсорбційної взаємодії молекул води та іонів хлору з поверхнями інтерметалідів в кластерному наближенні. Для квантово-хімічної оцінки взаємодії компонентів водного розчину з поверхнею інтерметаліду використовували напівемпіричний метод PM5 розрахункового пакету MOPAC [4] комп'ютерної програми CAChe 6.1 [5] та метод функціоналу густини програми StoBe2006 [6].

Для моделювання деформації кластерів здійснювали симетричний розтяг кластера вздовж напрямку, перпендикулярного до напрямку адсорбції. Під час розрахунку міжатомні віддалі кластера в напрямку деформації, після зміни їх на задану величину, зберігали постійними. Міжатомні віддалі в інших напрямках, включаючи віддаль адсорбат – поверхня, оптимізували. Деформацію кластерів обмежували двома відсотками, оскільки більші деформації можуть викликати складніші, ніж адсорбція, явища (наприклад, дифузія адсорбційних частинок, перебудова поверхні металу, утворення поверхневих хімічних сполук). Для отриманої структури адсорбційної системи для кожного стану деформації кластера розраховували геометричні та енергетичні параметри адсорбції іонів хлору та молекул води.

Дослідження проводили на поверхнях (100) та (110) вибраного кластера інтерметалідної сполуки. (рис. 1, 2). Кластер, що моделював поверхню (100) інтерметаліду містив 32 атоми алюмінію та 10 атомів міді, а кластер поверхні (110) – 16 атомів алюмінію та 10 атомів міді. Поверхня (110) кластера має ступеневу будову. Атоми алюмінію на поверхні такого кластера знаходяться на віддалі 0,56 Å від шару міді. Відстань між атомами алюмінію та міді на поверхні складала 2,67 Å. Кластер CuAl_2Mg будували, заміщуючи 4 поверхневі атоми алюмінію в кластері (110) CuAl_2 атомами магнію.

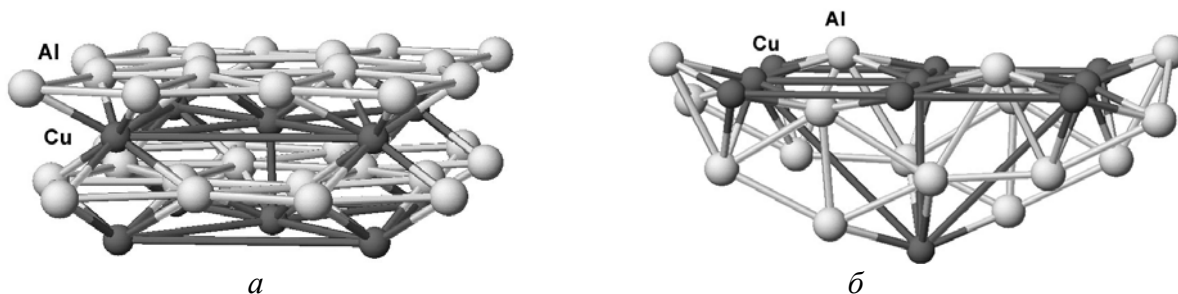


Рис. 1. Кластери, що моделюють поверхні (100) (а) та (110) (б) інтерметаліду CuAl_2 .

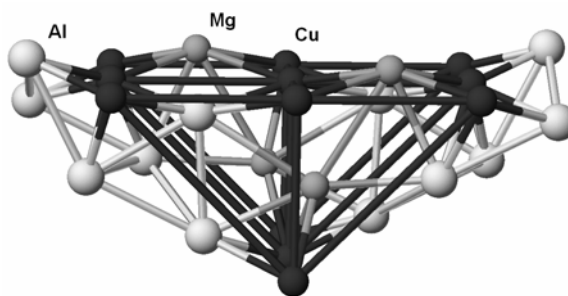


Рис. 2. Кластер, що моделює поверхню (110) інтерметаліду CuAl_2Mg .

Аналіз результатів розрахунків адсорбції води на кластері (100) інтерметаліду CuAl_2 , показує, що молекула води адсорбується на алюмінії та міді атомом кисню, а молекулярна площа нахилена до поверхні металу під кутом в межах 50-65°. Крім цього, на даних металах молекула води адсорбується переважно в вершинному поверхневому положенні, при чому енергетичний вигаш в порівнянні з містковим та міжвузловим положеннями є досить незначний. Результати адсорбції молекули води на поверхні (110) кластера CuAl_2 вказують на те, що молекула води переважно розміщується над атомами алюмінію.

Під час розрахунків адсорбції хлор-іона на поверхнях (100) та (110) кластера CuAl_2 встановлено, що надатомна адсорбція спостерігається лише на шарі міді поверхні (100) кластера. На шарі алюмінію поверхні (100) хлор-іон адсорбується в містковому положенні над лінією зв'язку Al-Al. На поверхні (110) кластерів CuAl_2 та CuAl_2Mg найбільш енергетичне вигідне положення хлор-іона – міжвузлове. Теплота адсорбції на кластері, що містить атоми магнію зростає, що свідчить про більш реакційну здатність хлорид-іонів на поверхні кластера CuAl_2Mg . При адсорбції хлор-іона спостерігається значний перенос електронної густини на поверхню металу. При цьому реакційна здатність хлор-іона є найвищою на поверхні (110) кластера, про що свідчить найбільша теплота адсорбції та значний перенос електронної густини на цю поверхню. В таблицях 1-3 наведено ряд результатів впливу деформації розтягу кластерів інтерметалідів на відносні теплоти адсорбції молекул води та хлорид-іонів (дані в дужках стосуються розрахунку методом DFT).

Отримані результати показують, що на всіх низькоіндексних поверхнях кластерів інтерметаліду для молекул води та хлорид-іонів відбувається ріст теплоти адсорбції при збільшенні міжатомних віддалей. Вплив хлорид-іонів є значно сильнішим, ніж молекул води.

Це може свідчити про переважаючу роль хлорид-іонів в активації поверхневих процесів під час руйнування інтерметалідів в корозивному середовищі. Крім цього, ріст хімічної активності металів у ряді Cu, Al, Mg викликає більшу активацію адсорбції як молекул води так і хлорид-іонів при менших ступенях деформації кластерів. Слід також очікувати, що ріст теплоти адсорбції компонентів корозивного середовища викликає прямо пропорційне пониження енергій активації виходу іонів металів з поверхні.

Таблиця 1 – Вплив деформації кластера CuAl_2 на відносну теплоту ($\Delta H/H$, %) адсорбції молекул води та хлорид-іонів на поверхні (100)

Деформація, %	H_2O		Cl^-	
	на Al	на Cu	на Al	на Cu
0,5	0,8 (0,9)	0,6 (0,4)	4,0 (1,3)	2,5 (1,9)
1,0	1,5 (1,7)	1,2 (0,8)	7,8 (6,0)	4,3 (3,8)
1,5	2,4 (2,6)	1,8 (1,2)	11,6 (9,1)	6,7 (6,3)
2,0	3,1 (4,0)	2,0 (1,5)	15,1 (12,2)	8,4 (8,1)

Таблиця 2 – Вплив деформації кластера CuAl_2 на відносну теплоту адсорбції ($\Delta H/H$, %) молекул води та хлорид-іонів на поверхні (110)

Деформація, %	H_2O		Cl^-
	на Al	на Cu	
0,5	1,2 (1,4)	- (0,3)	5,4 (4,8)
1,0	2,5 (2,8)	0,8 (1,2)	10,5 (9,2)
1,5	3,8 (3,9)	1,4 (1,5)	14,3 (11,0)
2,0	5,2 (6,2)	1,6 (1,8)	19,8 (14,5)

Таблиця 3 – Вплив деформації кластера CuAl_2Mg на відносну теплоту адсорбції ($\Delta H/H$, %) молекул води та хлорид-іонів на поверхні (110)

Деформація, %	H_2O			Cl^-
	на Al	на Mg	на Cu	
0,5	1,1 (1,2)	1,2 (1,4)	0,3	5,2 (4,8)
1,0	2,4 (2,7)	2,5 (2,8)	0,6 (1,3)	10,1 (9,4)
1,5	3,6 (3,6)	4,4 (4,0)	1,3 (1,7)	18,6 (13,3)
2,0	5,0 (6,4)	6,3 (5,4)	1,5	24,5 (18,0)

Виходячи із отриманих результатів видно, що під час деформації кластера (110) інтерметаліда спостерігається дещо сильніша активація поверхневих процесів порівняно із кластером (100). Тобто, якщо при поверхневій обробці алюмінієвого сплаву на його поверхні будуть реконструюватися інтерметалідні фази з високоіндексними орієнтаціями граней, наприклад, (110) – такий сплав може бути більш стійкий до корозійно-механічного руйнування.

Отже, деформація розтягу кластерів інтерметалідів в межах 0-2% зумовлює підвищення теплот адсорбції молекул води та хлорид-іонів, тобто сприяє активації корозійних процесів. Поверхня (110) кластерів інтерметалідів є більш схильною до руйнування за одночасної наявності деформації та середовища.

- 1) Корній С., Копилець В. Використання методів квантової хімії до моделювання анодного розчинення легованих корозійно-твирких сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів, Спец. випуск "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". – 2002. – № 1. – С. 380–384.
- 2) Назмутдинов Р.Р., Зинкичева Т.Т., Шапник М.С. Квантово-химическое исследование взаимодействия молекул воды с поверхностью металлических электродов // Электрохимия. – 1999. – №10. – С. 1249-1259.

- 3) *Buchheit R.G. et al.* Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3 // *Journal of Electrochemical Society* – 1997. – Vol.144. – P. 2621-2628.
- 4) *Stewart J.J.P.* Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – Vol.4, №1. – P. 1-105.
- 5) <http://www.fqspl.com.pl>.
- 6) *Hermann, K.; Pettersson, L. G. M.; Casida, M. E. et al.* StoBe2006, Version 2.2; 2.2 ed., 2006.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ МЕТАЛОХЕЛАТНИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ПОВЕРХНЕВІЙ МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ

Старчак В. Г., Осовик А.П., Селивоненко Б.О., Буяльська Н.П.

Чернігівський державний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка, chgpu@chgpu.cn.ua

Вступ. Перспективи розвитку нанотехнології в найближчому десятиріччі вказують на пріоритети використання її досягнень в матеріалознавстві, машинобудуванні, енергетиці, охороні навколишнього середовища [1, 2]. Однак, чимало її аспектів (нанотрибологія, нанокорозія, нанохелатування тощо) ще недостатньо знаходяться в полі зору дослідників. Дуже обмежені літературні дані про поверхневу модифікацію конструкційних, композитних, електротехнічних, будівельних матеріалів шляхом наномасштабного металохелатування [1 - 3].

Постановка задачі дослідження. Мета даної роботи – показати можливості наукового прогнозу активності наномасштабного металохелатування на основі комп'ютерного моделювання утворення металохелатних наноструктур при поверхневій модифікації матеріалів для підвищення їх тривкості, техногенно-екологічної безпеки в агресивних середовищах екологічно небезпечних виробництв.

Результати експериментів та їх обговорення. Металохелатування – процес утворення металохелатних комплексів, які здатні формувати, при певних умовах, захисну наномасштабну плівку на поверхні металу. Історія розвитку координаційної хімії металохелатів, почалася з одержання в 1885 р. відомим хіміком-органіком Ільїнським першого металохелату за реакцією залізного купоросу з α -нітрозом- β -нафтолом. І продовжилася Вернером в 1893 р., який вперше описав будову металохелату $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Термін «хелат» введено в 1920 р. Морганом і Дрю. Хелатоутворення помітно змінює властивості вихідних реагентів та грає велику роль в хімії, біології, матеріалознавстві, техногенно-екологічній безпеці конструкційних, композитних матеріалів.

Модель утворення хімічних зв'язків в металохелатах ґрунтується на концепції донорно-акцепторної взаємодії донорних (акцепторних) атомів полідентатних лігандів з іонами (атомами) металу і описується з позицій теорій молекулярних орбіталей (ТМО), кристалічного поля (ТКП) і поля лігандів (ТПЛ), з утворенням σ -, π -донорно-акцепторних і π -дативних зв'язків. В результаті можуть утворюватися молекулярні, макроциклічні, поліядерні металохелати, внутрішньокмплесні сполуки, металохелати з π -зв'язками. Ймовірність хелатуючої дії збільшується при переході до полімерних структур з хелатуючими макролігандами, що утворюють з металами макромолекулярні металохелати (ММХ). Це забезпечує значну «післядію» захисту від агресивного середовища. Тому конденсовані багатоядерні гетероциклічні сполуки сприяють зміцненню зв'язків з металом не тільки за рахунок гетероатомів, але й π -електронної взаємодії ядра з поверхнею металу. Ефективність металохелатування залежить від аніонного складу розчину, його концентрації, рН, природи центрального атому (адсорбційної властивості, що обумовлено атомними радіусами, потенціалом іонізації, теплою сублімації, електронегативністю, роботою виходу електрону, енергією зв'язку $M - M$, рівнем Фермі, числом вільних e^- , середньою енергією d-зони і т.і.), але визначаються електронними та термодинамічними параметрами хелатоутворювачів (ХО) – полідентатних лігандів.